

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

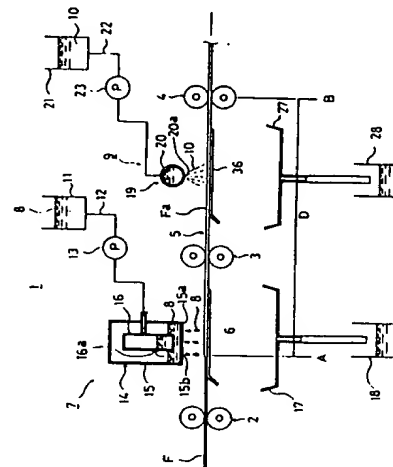
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) SENSITIVE MATERIAL PROCESSING DEVICE**

(11) 4-168439 (A) (43) 16.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-296218 (22) 1.11.1990  
 (71) KONICA CORP (72) TAKA AKI SATOU(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03D5/04, G03D5/06

**PURPOSE:** To prevent a dirt from being carried in a processing solution by supplying a determined quantity of the processing solution to a sensitive material not be dipping.

**CONSTITUTION:** A solution supplying part 14 has a length equal to or longer than the width of a sensitive material F, and is formed of an outer pipe 15 provided orthogonally to a carrying passage 5 and a liquid basin 16 disposed in the outer pipe 15. The liquid basin 16 is connected to a pipeline 12, and a force-fed processing solution 8 is once stored therein. The processing solution 8 overflows from an overflow opening part 16 provided on the liquid basin 16 into the outer pipe 15. On the bottom surface 15a of the outer pipe 15, a plurality of liquid dropping holes 15b are bored so that the processing solution 8 can be uniformly supplied to the whole width surface of the sensitive material F. The amount of the processing solution 8 to be dropped from the liquid supplying part 14 is an amount necessary and sufficient for the processing of the sensitized material F, and the dropped processing solution 8 is penetrated into a gelatin forming the emulsion layer Fa of the sensitized material F, whereby the gelatin is swollen, and a processing agent contained in the processing solution 8 is carried by a carrying roller 3 while progressing a chemical reaction.

**(54) CROSS-LINKED HARDENING TYPE RESIN COMPOSITE**

(11) 4-168440 (A) (43) 16.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-293621 (22) 1.11.1990  
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) KENJI KUSHI(4)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03F7/027, G03F7/031, G03F7/033, H01L21/027, H05K3/06

**PURPOSE:** To obtain the resin composite excellent in plating resistance by blending a determined amount of a cross-linking monomer and a determined amount of a photopolymerization initiator to a binder thermoplastic polymer.

**CONSTITUTION:** A composite is obtained by copolymerizing 15-23wt.% of a first polymerizing material having 3-15 carbon atoms and consisting of one or more compounds of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxyl group containing monomers, 2-25wt.% of a second polymerizing material consisting of one or more compounds selected from the group consisting of compounds represented by the formula I and ring substituted derivatives thereof, 10-40wt.% of a third polymerizing material and 30-70wt.% of a fourth polymerizing material as shown in the note, and blending, as main components, 45-75 parts by weight of a binder thermoplastic polymer in which  $[\eta]$  measured at 25°C using a dimethylformamide solution of 0.1 mole/l of sodium thioacrylate ranges from 0.30 to 0.40, 20-50 parts by weight of a cross-linking monomer having two or more ethylenic unsaturated groups in one molecule, and 0-10 parts by weight of a photopolymerization initiator so as to be 100 parts by weight in total.



a

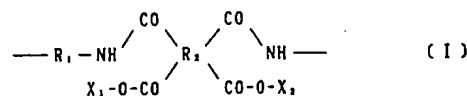
a: (wherein R<sup>1</sup> represents an alkyl group having 1-6 carbon atoms or a halogen atom.) a third polymerizing material of 10-40wt.% consisting of one or more kinds of compounds selected from the group consisting of alkyl acrylates in which alkyl group has 1-8 carbon atoms, hydroxylalkyl acrylates in which hydroxylalkyl group has 2-8 carbon atoms, and a fourth polymerizing material of 30-70wt.% consisting of one or more compounds selected from the group consisting of alkyl methacrylates in which alkyl group has 1-8 carbon atoms and hydroxylalkyl methacrylates in which hydroxylalkyl group has 2-8 carbon atoms.

**(54) POSITIVE TYPE SENSITIVE RESIN COMPOSITE**

(11) 4-168441 (A) (43) 16.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-296171 (22) 1.11.1990  
 (71) NISSAN CHEM IND LTD (72) MASATO MISHINA(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03F7/039, G03F7/023, G03F7/027, G03F7/075, H01L21/027

**PURPOSE:** To obtain a positive type sensitizing resin composite suitable for the use in a semiconductor device by containing a determined amount of an orthoquinone diazide compound in a polyimide resin precursor having a determined composition.

**CONSTITUTION:** A polyimide resin precursor represented by the formula I has a reductive viscosity of 0.05-3.0dl/g (in N-methylpyrrolidone of 30°C, concentration 0.5g/dl), and 1-100 parts by weight of an orthoquinone diazide compound is contained per 100 parts by weight of this precursor. In the formula (I), R<sub>1</sub> is a divalent organic group constituting an organic diamine, R<sub>2</sub> is a tetravalent organic group constituting a tetracarboxylic acid and its derivative, and X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> are alkyl groups having 1-8 carbon atoms. According to this, a positive type sensitizing resin composite suitable for the use in a semiconductor device can be obtained.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-168441

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/039  
7/023  
7/027  
7/075  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1  
5 1 4  
5 0 1

庁内整理番号

7124-2H  
7124-2H  
9019-2H  
7124-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)6月16日

7352-4M H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-296171

⑰ 出 願 平2(1990)11月1日

⑱ 発 明 者 三 科 誠 人 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 湯 川 昌 彦 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 阿 部 豊 彦 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 向 當 宜 昭 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

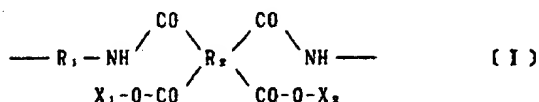
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポジ型感光性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)からなるポリイミド樹脂前駆体において、

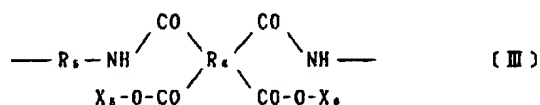
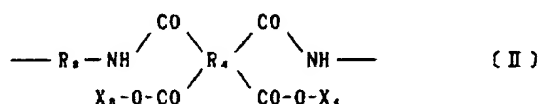


(式中、R<sub>1</sub>は有機ジアミンを構成する2価の有機基であり、R<sub>2</sub>はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルキル基である)

その還元粘度が0.05～3.0 dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl)であり、該ポリイミド樹脂前駆体100重量部当たり、オルトキノンジアジド化合物1～100重量部を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

(2) 一般式(I)からなるポリイミド樹脂前駆体が、一般式(II)及び一般式(III)で表される繰

り返し単位より構成され、



(式中、R<sub>3</sub>はフェノール性水酸基、カルボキシル基、チオフェノール基、スルホン酸基を有しないジアミンを構成する2価の有機基であり、式中R<sub>4</sub>はフェノール性水酸基、カルボキシル基、チオフェノール基、スルホン酸基からなる群より選ばれた少なくとも1種類以上の基を、1個又は複数個有するジアミンを構成する2価の有機基であり、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>、X<sub>6</sub>は炭素数1～8のアルキル基である)一般式(II)で表される繰り返し単位の構成比aが、0モル%≦a≦100モル%であり、一般式(III)で表される繰り返し単位の構成比bが、

100モル% $\geq$ b $\geq$ 0モル%であることを特徴とする請求項第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(3) 一般式(I)からなるポリイミド樹脂前駆体において、R<sub>1</sub>は芳香族環を少なくとも1個有し、4個のカルボニル基は芳香族環の個別の炭素原子に直接結合しているテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(4) 一般式(I)からなるポリイミド樹脂前駆体が、波長350nmの光線透過率(フィルム厚5 $\mu$ m)が80%以上であるポリイミド樹脂前駆体であることを特徴とする請求項第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(5) 一般式(I)からなるポリイミド樹脂前駆体において、R<sub>2</sub>は芳香環に直接結合しない4個のカルボニル基よりなるテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第4項記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(6) 一般式(I)からなるポリイミド樹脂前駆体において、R<sub>3</sub>がシクロブタン残基であることを特

が必要になり、このためには一般にフォトレジストを使用するポリイミド樹脂膜の化学エッチング処理が行なわれている。

しかし、上記工程におけるポリイミド樹脂膜のパターン化には、フォトレジストの塗布や剝離等の工程が含まれるため、工程が全体として非常に煩雑となる。従って工程の簡略化を図るため、直接光で微細加工可能なポリイミド樹脂の開発が望まれていた。

[発明が解決しようとする課題]

ポリイミド樹脂に感光性を付与する方法としては、例えば特開昭54-116216号公報および、特開昭54-116217号公報に記載されている架橋性基を可溶性前駆体に化学的に結合する方法や、特開昭54-145794号公報および、特開昭57-168942号公報に記載されている架橋性単量体を混合する方法等がある。上記の方法は、露光部が光により架橋不溶化し未露光部のみを現像液で溶解する、いわゆるネガ型である。この方法においては、ポリイミド樹脂前駆体が溶媒可溶性であることを利用し

微とする請求項第5項記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電気・電子デバイス、特に半導体装置などに用いるに好適な新規なポジ型感光性樹脂組成物に関する。

[従来の技術]

ポリイミド樹脂は、機械的強度が高く、優れた電気絶縁性を示す上、耐熱性に優れるという特徴を有している。特に近年、その優れた電気特性と耐熱性が認められ、最も信頼性の要求される半導体装置への応用も盛んになってきている。

ポリイミド樹脂の半導体装置への使用に関しては、例えばジャンクションコート膜、防湿膜、バッファコート膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜、層間絶縁膜等が公知である(機能材料、1983年7月号、9頁)。

これらの用途に利用する場合、上下の導体層の導通部や外部リード線との接続のため、ポリイミド樹脂膜にスルホール孔など微細加工を施す工程

、該前駆体に感光性を付与して光加工を行い、その後加熱処理によりイミド閉環を行うという方法である。しかし、一般にネガ型の場合には、その現像液により露光部の膨潤が起こり、高解像度の微細加工を行うのが難しいというネガ型固有の欠点がある。

これに対し、ポリイミド樹脂に感光性を付与する他の方法として、米国特許 4093461号公報、特開昭63-13032号公報及び特開昭64-60630号公報に記載されているポリイミド樹脂前駆体、又は有機溶媒可溶性のポリイミド樹脂にオルトキノンジアジド化合物等の感光性物質を混合する方法がある。

上記の方法は露光部が光分解により易溶化し、露光部のみを現像液で溶解するいわゆるポジ型である。

特開昭63-13032号公報及び特開昭64-60630号公報に記載の方法は、ポリイミド樹脂自身に感光性はないが、特定の分子構造を有する有機溶媒可溶性のポリイミド樹脂に感光性物質を混合し、露光部の感光性物質が感光してアルカリ可溶性になる

ことを利用して、同時にポリイミド樹脂をアルカリに溶解させるという方法である。

しかし、この方法においてはポリイミド樹脂自身が有機溶媒に可溶性である必要があり、そのためには、用いられるポリイミド樹脂が特定の分子構造を有するものに限定されるという大きな制約があった。

又、米国特許 4083461号公報に記載されている方法は、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸に感光性物質を混合するものである。

ポリアミック酸は有機溶媒に対する溶解性は大きいので、この場合には用いられるポリイミド樹脂自身の分子構造の制約はない。

しかし、ポリアミック酸は現像液であるアルカリに溶解するため、未露光部の溶解を抑止することが難しく、又ポリアミック酸がアルカリにより加水分解を受けやすい等、未露光部のアルカリに対する耐性が充分でなく、パターン形成上大きな問題であった。

このように、従来よりポリイミド樹脂に感光性

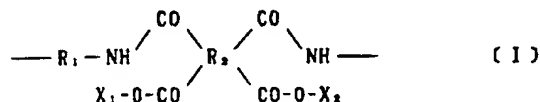
を付与しようという試みはなされていたが、いずれも充分なものではなかった。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意努力検討した結果、本発明を見出すに至った。

即ち、本発明は、

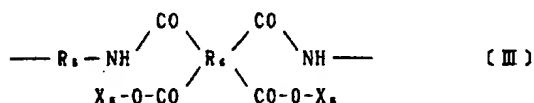
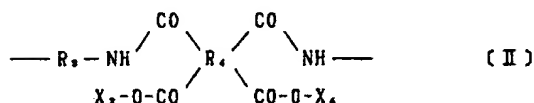
(1) 下記一般式〔I〕からなるポリイミド樹脂前駆体において、



(式中、R<sub>1</sub>は有機ジアミンを構成する2価の有機基であり、R<sub>2</sub>はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルキル基である)

その還元粘度が0.05～3.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) であり、該ポリイミド樹脂前駆体100重量部当たり、オルトキノンジアド化合物1～100重量部を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物

(2) 一般式〔I〕からなるポリイミド樹脂前駆体が、一般式〔II〕及び一般式〔III〕で表される繰り返し単位より構成され、



(式中、R<sub>2</sub>はフェノール性水酸基、カルボキシル基、チオフェノール基、スルホン酸基を有しないジアミンを構成する2価の有機基であり、式中R<sub>3</sub>はフェノール性水酸基、カルボキシル基、チオフェノール基、スルホン酸基からなる群より選ばれた少なくとも1種類以上の基を、1個又は複数個有するジアミンを構成する2価の有機基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、X<sub>2</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>は炭素数1～8のアルキル基である) 一般式〔II〕で表される繰り返し単位の構成比a

が、0モル% ≤ a ≤ 100モル%であり、一般式〔III〕で表される繰り返し単位の構成比bが、

100モル% ≥ b ≥ 0モル%であることを特徴とする請求項第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物

(3) 一般式〔I〕からなるポリイミド樹脂前駆体において、R<sub>2</sub>は芳香族環を少なくとも1個有し、4個のカルボニル基は芳香族環の個別の炭素原子に直接結合しているテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基である事を特徴とする請求項第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物

(4) 一般式〔I〕からなるポリイミド樹脂前駆体が、波長350nmの光線透過率(フィルム厚5μm)が80%以上であるポリイミド樹脂前駆体であることを特徴とする請求項第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物

(5) 一般式〔I〕からなるポリイミド樹脂前駆体において、R<sub>2</sub>は芳香環に直接結合しない4個のカルボニル基よりなるテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であることを特徴とする請求項第4項記載のポジ型感光性樹脂組成物

(6) 一般式〔I〕からなるポリイミド樹脂前駆体において、 $R_1$ がシクロブタン残基であることを特徴とする請求項第5項記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物に関するものである。

即ち、本発明はポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミミック酸エステルと(以下、ポリイミド樹脂前駆体という)、オルトキノンジアジド化合物からなるポジ型感光特性を有する組成物に関するものである。

本発明の組成物はアルカリ水溶液によるエッチングが容易であり、所定パターンを有するマスクを用いて露光、現像後、熱処理を施すことにより微細形状且つ寸法精度の高いレリーフパターンを有するポリイミド樹脂塗膜を容易に得ることができる。

本発明に用いるポリイミド樹脂前駆体は、有機溶媒に可溶性であるため、ポリイミド樹脂の分子構造を特定のものに制約する必要はなく、又現像液であるアルカリに対する耐性も高い。又、ポリ

イミド樹脂の分子構造中に弱酸性基を導入することにより、適度のアルカリ親和性を持たせ、アルカリ現像性を調節することもできる。

更に、極めて透明性に優れたポリイミド樹脂前駆体を構成成分とし、極めて高感度、高解像度のポジ型感光特性を得ることも可能である。

本発明に使用されるポリイミド樹脂前駆体を得る方法は、特に限定されない。

通常は、有機テトラカルボン酸ジエステルジクロリドと有機ジアミンとを反応、重合することにより得られる。

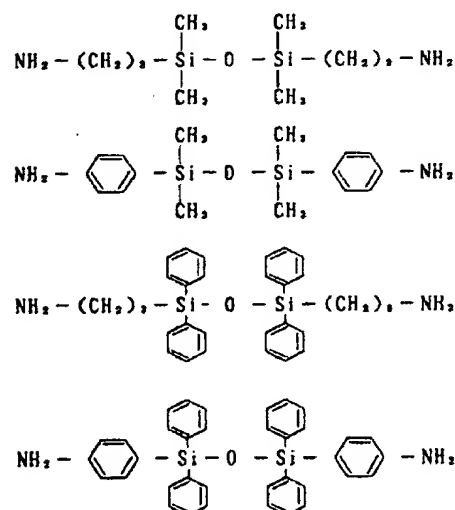
一般式〔I〕中の $R_1$ を構成するジアミンは、一般にポリイミド樹脂を合成する際に用いられるジアミンであって、生成するポリイミド樹脂の特性に応じて種々選択することができ、特に限定されない。又、これらは単独であっても複数であっても構わない。

敢えてその具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエ

ーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミンがあり、

生成するポリイミド樹脂の熱膨張係数を低くするためには、ベンジジン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラ

セン等の多環芳香族ジアミンも挙げられ、更に



等のジアミノシロキサンが挙げられる。

その他目的に応じ、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミンを使用してもよい。

一般式〔II〕中の $R_2$ を構成するジアミンは、フェノール性水酸基、カルボキシル基、チオフェノ

ール基、スルホン酸基を有しないものであり、この条件を満たす範囲において、上記R<sub>1</sub>を成するジアミンと同一の物である。

これらは一般にポリイミド樹脂の特性に応じて種々選択することができ、特に限定されない。

又これらは、単独であっても複数であっても構わない。

一般式〔Ⅲ〕中のR<sub>2</sub>を構成するジアミンは、フェノール性水酸基、カルボキシ基、チオフェノール基、スルホン酸基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の基を、1個又は複数個有するものであり、これらは生成するポリイミド樹脂前駆体に弱酸性基を導入してアルカリ親和性を付与することが目的であり、この条件を満たす限りは特に限定されない。又、これらは単独であっても複数であっても構わない。

敢えてその具体例を挙げれば、1,3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1,3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、1,3-ジアミノ-4,6-ジヒドロキシベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ヒドロキシベンゼ

ニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメトキシビフェニル、1,4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン等のフェノール性水酸基を有するジアミン、

1,3-ジアミノ-4-カルボキシベンゼン、1,3-ジアミノ-5-カルボキシベンゼン、1,3-ジアミノ-4,6-ジカルボキシベンゼン、1,4-ジアミノ-2-カルボキシベンゼン、1,4-ジアミノ-2,5-ジカルボキシベンゼン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3,5-ジカルボ

キシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェ

キシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3,5-ジカルボキシフェニル)スルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシ-5,5'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシ-5,5'-ジメトキシビフェニル、1,4-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン等のカルボキシル基を有するジアミン、

1,3-ジアミノ-4-メルカプトベンゼン、1,3-ジアミノ-5-メルカプトベンゼン、1,4-ジアミノ-2-メルカプトベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフロロプロパン等

のチオフェノール基を有するジアミン、  
ベンゼン-4-スルホン酸、1,3-ジアミノベンゼン-5-スルホン酸、1,4-ジアミノベンゼン-2-スルホン酸、ビス(4-アミノベンゼン-3-スルホン酸)エーテル、4,4'-ジアミノビフェニル-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル-6,6'-ジスルホン酸等のスルホン酸基を有するジアミン、

更に、これらの基を複数個有するビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、等が挙げられる。

有機テトラカルボン酸ジエステルジクロリドを得る方法は、特に限定されないが通常はテトラカルボン酸二無水物とアルコールを反応させ、ジカ

ルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ビシクロ(2,2,2)オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物の様な脂環式テトラカルボン酸無水物などを挙げることができる。

又、ブタンテトラカルボン酸二無水物の様な脂肪族テトラカルボン酸二無水物を挙げることがもできる。

特に高感度、高解像度のポジ型感光性を得るためには、酸無水物として4個のカルボニル基は芳香環に直結しない酸無水物を用いることが有効である。その具体例としては、上記の脂環式テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、特にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

又、上記テトラカルボン酸二無水物と反応させるアルコールとしては、炭素数1~8の脂肪族系アルコールであれば特に限定されない。

ルボン酸ジエステルとした後、塩化チオニル等の塩素化剤を用いてカルボン酸を塩素化する方法が一般的である。

この際用いられる一般式(I)中の $R_2$ 、一般式(II)中の $R_4$ 、一般式(III)中の $R_6$ を構成するテトラカルボン酸二無水物は、特に限定されない。

又、これらは同一であっても互いに異なってもよく、単独であっても複数であっても構わない。

敢えてその具体例を挙げれば、ピロメリット酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物の様な芳香族テトラカルボン酸無水物などを挙げることができる。

又、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸

敢えてその具体例を挙げれば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール等が挙げられる。

これらテトラカルボン酸二無水物とアルコールを反応させ、ジカルボン酸ジエステルとした後、塩化チオニル等の塩素化剤を用いて、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとする方法は、一般的に用いられる酸クロリドを得る方法に準じて行えばよい。

これらテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンの反応方法は、特に限定されない。

一般には両者を均一に溶解する有機溶媒中での溶液重合、或いは有機溶媒/水系での界面重合等の方法がある。

比較的操作が簡単な溶液重合法の場合には、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジ



メチルホルムアミド等の極性溶媒中でテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンを反応させ、この際炭酸ソーダ等を縮合反応によって発生する塩酸の除去剤として用いるのが一般的である。

この際の反応温度は、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ である。

反応終了後、大量の水或いは貧溶媒中に投入し、沈殿回収することによりポリイミド樹脂前駆体を得ることができる。

本発明の感光性樹脂組成物が優れた感光特性を有するためには、得られたポリイミド樹脂前駆体が、現像液であるアルカリに対し適度の親和性を有することが重要である。

この目的のために、分子構造中に弱酸性基を有する一般式(Ⅲ)で表される繰り返し単位の構成比 $b$ は、 $100\text{モル}\% \geq b \geq 0\text{モル}\%$ の任意の値を選択できる。通常は $b=0$ でも十分な感光性を示すが、 $b$ が大きい程アルカリ親和性は高くなり、露光部の溶解性は高くなる。又、 $b$ が大きすぎると逆に未露光部のアルカリ耐性が低くなるため

トナフトキノンジアジド化合物を用いるのが一般的である。上記オルトキノンジアジド化合物は、通常、オルトキノンジアジドスルホン酸エステルとして用いられる。

これらのオルトキノンジアジドスルホン酸エステルは、通常、オルトキノンジアジドスルホン酸クロライドと、フェノール性水酸基を有する化合物との縮合反応によって得られる。

上記オルトキノンジアジドスルホン酸クロライドを構成するオルトキノンジアジドスルホン酸成分としては、例えば、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸などを挙げることができる。

又、上記フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどを挙げることが

、一般式(Ⅲ)で表される繰り返し単位の構成比は $50\text{モル}\% \geq b \geq 0\text{モル}\%$ とするのが好ましい。

又、本発明のポリイミド樹脂前駆体の還元粘度(温度 $30^{\circ}\text{C}$ のN-メチルピロリドン中、濃度 $0.5\text{g/dl}$ )は、 $0.05 \sim 3.0$ 、特に $0.1 \sim 2.0$ とするのが好ましい。

還元粘度が $0.05$ 以下であると、得られる組成物より形成される膜の機械的強度が低下し、還元粘度が $3.0$ 以上であると、得られる組成物の粘度が著しく増加するため、その使用に際し作業性が極端に低下する。

又、本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物を構成するオルトキノンジアジド化合物としては、分子内にオルトキノンジアジド基を含有する化合物であればよく、特に限定されない。

例えば、オルトベンゾキノンジアジド化合物、オルトナフトキノンジアジド化合物、オルトキノリンキノンジアジド化合物などが挙げられ、これらは、いわゆるフェノールノボラック系ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるもので、中でもオル

できる。

通常、これら化合物のフェノール性水酸基の一部、あるいは全部を、上記オルトキノンジアジドスルホン酸基で置換、反応した2置換体、3置換体、4置換体を単独、或いはそれらの混合物として用いるのが一般的である。

上記オルトキノンジアジド化合物の配合量は、上記有機溶媒可溶性ポリイミド $100$ 重量部に対して $1 \sim 100$ 重量部である。配合量が $1$ 重量部より少ないと、得られる組成物の露光時の感度が低くなり、パターン形成ができない。

又、 $100$ 重量部より多いと、得られる組成物より形成される膜の機械的性質、電気的特性などが低下する。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、電気・電子デバイスなどに用いられる場合、有機溶媒に溶解された溶液として用いられる。

この有機溶媒は、ポリイミド樹脂前駆体及びオルトキノンジアジド化合物を均一に溶解するものであれば、特に限定されない。

その具体例としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホオキシド、 $\alpha$ -クレゾール、 $\gamma$ -ブチラクトンなどが挙げられる。

その他、目的に応じ本組成物の溶解性を阻害しない限りは、他の有機溶媒を混合して使用してもよい。

ポリイミド樹脂前駆体、及びオルトキノンジアジド化合物を溶解せざる方法は、特に限定されない。ポリイミド樹脂前駆体を反応、重合した溶液にオルトキノンジアジド化合物を溶解させてもよく、貧溶媒を使用して沈殿回収したポリイミド樹脂前駆体を、前記オルトキノンジアジド化合物と共に、前記有機溶媒に溶解させてもよい。

上記のポジ型感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液の濃度は、ポリイミド樹脂前駆体及びオルトキノンジアジド化合物が有機溶媒に均一に溶解している限りは、特に限定されない。加工面の容易さから、1～50重量%の範囲が一般的である。

本組成物は露光部の溶解性が高く、上記現像は室温で容易に行うことができる。

更に、得られたレリーフパターンを有する基板に熱処理を施すことによりポリイミド樹脂前駆体をポリイミドに転化させることができる。この際の熱処理温度は、200～400℃、更に好ましくは250～350℃である。

かくして耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れ、良好なレリーフパターンを有するポリイミド樹脂塗膜を得ることができる。

#### (発明の効果)

本発明はアルカリ水溶液によるエッチングが容易で、露光、現像後、熱処理を施すことによって微細なレリーフパターンを有するポリイミド樹脂塗膜を容易に得ることができるポジ型感光特性を有する樹脂組成物に関するものである。

本発明に用いるポリイミド樹脂前駆体は、ポリイミド樹脂の分子構造を特定のものに制約する必要はなく、又分子中に弱酸性基を導入することにより、アルカリ現像性を調節することもでき、更

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ガラス板あるいはシリコンウェハー上に回転塗布した後、50～80℃で予備乾燥して膜を形成することができる。

この際、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのシラン系のカップリング剤を処理した基板を用いることにより、更に優れた接着性を得ることができる。

上述の膜上に所定のパターンを有するマスクを装着し、光を照射し、アルカリ現像液で現像することにより、露光部が洗い出されて端面のシャープなレリーフパターンが得られる。この際使用される現像液はアルカリ水溶液であり、苛性カリ、苛性ソーダなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液を例として挙げるができる。

に極めて透明性に優れるポリイミド樹脂前駆体を構成成分とし、極めて高感度高、高解像度のポジ型感光特性を得ることができる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、半導体素子用の層間絶縁膜、パッシベーション膜、多層プリント基板用絶縁膜などに用いることができる。

#### 実施例

以下にポリアミク酸エステル樹脂の製造例とそれらを用いた実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 製造例 1

4,4'-ジアミノフェニルエーテル(以下、DDEと略記する)4.00gとピロメリット酸ジメチルエステルジクロリド6.38gをN-メチルピロリドン(以下NMPと略記する)95gに溶解し、炭酸ナトリウム8.6g添加して、室温で6時間反応させた。

反応終了後この溶液を1ℓの水の中に投入し、沈殿を別乾燥して黄色粉末8.0gを得た。得られたポリアミク酸エステルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ (0.

5 g/dl NMP 溶液、30℃) は0.24 dl/gであった。

#### 製造例 2

DDE 6.01 g とシクロブタンテトラカルボン酸ジメチルエステルジクロリド8.91 g をNMP 135 g に溶解し、炭酸ナトリウム7.5 g を添加して、室温で6時間反応させた。

反応終了後この溶液を1.5 l の水中に投入し、沈殿をろ過乾燥して白色粉末12.59 g を得た。

得られたポリアミック酸エステルの還元粘度 $\eta_{inh}$ は0.27 dl/gであった。

#### 製造例 3

o-トルイジン 6.7 g とシクロブタンテトラカルボン酸ジメチルエステルジクロリド8.91 g をNMP 137 g に溶解し、炭酸ナトリウム7.6 g を添加して、室温で6時間反応させた。

反応終了後この溶液を1.5 l の水中に投入し、沈殿をろ過乾燥して白色粉末12.78 g を得た。

得られたポリアミック酸エステルの還元粘度 $\eta_{inh}$ は0.31 dl/gであった。

室温で6時間反応させた。

得られたポリアミック酸の還元粘度 $\eta_{inh}$  (0.5 g/dl NMP 溶液、30℃) は0.455 dl/gであった。

#### 実施例 1

製造例1で得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末3 g をNMP 17 g に再溶解し、固形分を15重量%に調製した。この溶液に2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸の3モル置換化合物0.92 g を加え室温で3時間攪拌後、1.0  $\mu$ m のフィルターによりろ過した。

シランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの0.1%メタノール溶液をガラス板上に3000 rpm でスピンコートし、80℃で10分間処理した基板上に、上記溶液を2000 rpm でスピンコートし、70℃の循環乾燥炉で30分間乾燥して膜厚1.0  $\mu$ m の塗膜を得た。

この塗膜にテストマスクを介して、UVP社 (

#### 製造例 4

DDE 3.6 g、3,5-ジアミノ安息香酸 0.30 g とピロメリット酸ジメチルエステルジクロリド6.38 g をN-メチルピロリドン93 g に溶解し、炭酸ナトリウム5.2 g を添加して、室温で6時間反応させた。

反応終了後この溶液を1 l の水中に投入し、沈殿をろ別乾燥して黄色粉末8.6 g を得た。得られたポリアミック酸エステルの還元粘度 $\eta_{inh}$  (0.5 g/dl NMP 溶液、30℃) は0.22 dl/gであった。

#### 製造例 5

DDE 4.00 g、ピロメリット酸二無水物4.23 g に溶解し、室温で6時間反応させた。

得られたポリアミック酸の還元粘度 $\eta_{inh}$  (0.5 g/dl NMP 溶液、30℃) は0.35 dl/gであった。

#### 製造例 6

DDE 4.00 g、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物3.80 g をNMP 70 g に溶解し、

米国) 製紫外線照射装置UVL-21により紫外光を5分間照射した。この露光面での紫外線強度は350 nmで1.6 mW/cm<sup>2</sup> (株) オーク製作所製、紫外線照射計UV-M01により測定) であった。

露光後およそ20℃のNMD-3 (東京応化(株) 製) に6分間浸漬して現像を行い、純水で洗浄してポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は0.9  $\mu$ mであった。

この基板を循環乾燥炉で300℃で30分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚0.8  $\mu$ mの良好なレリーフパターンが得られた。

又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780cm<sup>-1</sup>、800cm<sup>-1</sup>にイミド基のピークが確認された。

#### 実施例 2

製造例2で得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末5.4 g をNMP 24.6 g に再溶解し、固形分を18重量%に調製し、実施例1と同様のオ

ルトナフトキノンジアジド化合物 1.62g を加えて室温で3時間攪拌後1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に3200 rpm でスピコートし、70℃の循環乾燥炉で30分間乾燥して1.3  $\mu\text{m}$  厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を2分間、現像時間を9分間とした他は実施例1と同様に操作し、良好なポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は1.2  $\mu\text{m}$  であった。

この基板を循環乾燥炉で300℃で30分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚1.0  $\mu\text{m}$  の良好なレリーフパターンが得られた。又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780 $\text{cm}^{-1}$ 、790 $\text{cm}^{-1}$ にイミド基のピークが確認された。

#### 実施例 3

製造例3で得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末 5.4g をNMP 24.6g に再溶解し、固形分を18重量%に調整し、実施例1と同様のオ

ルトナフトキノンジアジド化合物 0.92g を加えて室温で3時間攪拌後1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に1300 rpm でスピコートし、70℃の循環乾燥炉で30分間乾燥して1.0  $\mu\text{m}$  厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を5分間、現像時間を4分間とした他は実施例1と同様に操作し、良好なポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は0.8  $\mu\text{m}$  であった。この基板を循環乾燥炉で300℃で30分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚0.7  $\mu\text{m}$  の良好なレリーフパターンが得られた。又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780 $\text{cm}^{-1}$ 、790 $\text{cm}^{-1}$ にイミド基のピークが確認された。

#### 比較例 1

製造例5で得られたポリアミック酸溶液20g に、実施例1と同様のオルトナフトキノンジアジド化合物 0.3g を加えて室温で3時間攪拌後1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターによりろ過した。この溶液を

ルトナフトキノンジアジド化合物 1.62g を加えて室温で3時間攪拌後1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターによりろ過した。

この溶液を実施例1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に3500 rpm でスピコートし、70℃の循環乾燥炉で30分間乾燥して1.1  $\mu\text{m}$  厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を2分間、現像時間を10分間とした他は実施例1と同様に操作し、良好なポジ型のレリーフを得た。尚、現像後の膜厚は1.0  $\mu\text{m}$  であった。この基板を循環乾燥炉で300℃で30分加熱処理を行ったところ、パターンの乱れ等は全く見られず、膜厚0.8  $\mu\text{m}$  の良好なレリーフパターンが得られた。又、この塗膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1780 $\text{cm}^{-1}$ 、790 $\text{cm}^{-1}$ にイミド基のピークが確認された。

#### 実施例 4

製造例4で得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末 3.0g をNMP 17.0g に再溶解し、固形分を15重量%に調整し、実施例1と同様のオ

実施例1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に1100 rpm でスピコートし、70℃の循環乾燥炉で30分間乾燥して1.0  $\mu\text{m}$  厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を5分間とし、実施例1と同様の操作を行ったが、現像時間4分後から塗膜全体が溶解し始め、良好なポジ型のレリーフは得られなかった。

尚、現像後塗膜は彫割が激しく、膜厚は測定できなかった。

#### 比較例 2

製造例6で得られたポリアミック酸溶液20g に、実施例1と同様のオルトナフトキノンジアジド化合物0.3g を加えて室温で3時間攪拌後1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターによりろ過した。この溶液を実施例1と同様のカップリング処理をしたガラス基板に1100 rpm でスピコートし、70℃の循環乾燥炉で30分間乾燥して1.0  $\mu\text{m}$  厚の塗膜を得た。この塗膜に紫外光照射時間を2分間とし、実施例1と同様の操作を行ったが、現像時間5分後から塗膜全体が溶解し始め、良好なポジ型

のレリーフは得られなかった。

尚、現像後塗膜は膨潤が激しく、膜厚は測定できなかった。

特許出願人 日産化学工業株式会社